

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-85751
(P2001-85751A)

(43)公開日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト*(参考)

H 0 1 L 35/22
35/34

H 0 1 L 35/22
35/34

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-263570

(22)出願日 平成11年9月17日(1999.9.17)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 今井 英人

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 島川 祐一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 久保 佳実

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

(54)【発明の名称】 熱電変換材料及びそれを用いた素子、並びに熱電変換材料の製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来室温付近で使用される Bi_2Te_3 系熱電材料は、構成物質の原料が高価である上、毒性の強いS eなどの元素を添加する必要があり、実用上の問題がある。また、従来の酸化物を使用した熱電材料は、室温付近で用いるには電気抵抗が高すぎて性能は極めて悪いという問題があった。

【解決手段】 本発明では、一般式、 $\text{InGaO}_y(\text{ZnO})_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$) で表わされる YbFe_2O_4 類縁型層状構造の物質に対し、適当な還元処理、または元素置換により、最適なキャリア導入を行なう。本発明によれば、毒性がなく、室温から 300°C 付近で電気抵抗が低く、熱電特性に優れた酸化物熱電材料を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $YbFe_2O_4$ 類縁型層状構造を有し、一般式 $ABO_y(CO)_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$) で表わされ、この一般式において、Aサイトが、IIIB族元素、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタノイド元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、BサイトがIIIB族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、Cサイトが、亜鉛 (Zn)、3d、4d、5d遷移金属元素、IIA族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、還元性雰囲気下で熱処理されて酸素欠陥が導入されたことを特徴とする熱電変換材料。

【請求項2】 $YbFe_2O_4$ 類縁型層状構造を有し、一般式 $ABO_y(CO)_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$) で表わされ、この一般式において、Aサイトが、IIIB族元素、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタノイド元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、BサイトがIIIB族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、Cサイトが、亜鉛 (Zn)、3d、4d、5d遷移金属元素、IIA族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、さらに前記AサイトとBサイトの少なくとも一方に、IVB族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする熱電変換材料。

【請求項3】 前記熱電変換材料が還元性雰囲気下で熱処理されて酸素欠陥が導入されていることを特徴とする請求項2記載の熱電変換材料。

【請求項4】 請求項1、2又3記載の熱電変換材料を用いたことを特徴とする熱電発電用素子。

【請求項5】 請求項1、2又3記載の熱電変換材料を用いたことを特徴とする熱電冷却用素子。

【請求項6】 $YbFe_2O_4$ 類縁型層状構造を有し、一般式 $ABO_y(CO)_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$) で表わされ、この一般式において、Aサイトが、IIIB族元素、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタノイド元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、BサイトがIIIB族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、Cサイトが、亜鉛 (Zn)、3d、4d、5d遷移金属元素、IIA族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなる酸化物材料を形成した後、還元性雰囲気下で熱処理して酸素欠陥を導入することを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

【請求項7】 $YbFe_2O_4$ 類縁型層状構造を有し、一般式 $ABO_y(CO)_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$) で表わされ、この一般式において、Aサイトが、IIIB族元素、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタノイド元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、BサイトがIIIB族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、Cサイトが、亜鉛 (Zn)、3d、4d、5d遷移金属元素、IIA族元素の中

から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、さらに前記AサイトとBサイトの少なくとも一方に、IVB族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する酸化物材料を形成した後、還元性雰囲気下で熱処理して酸素欠陥を導入することを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱電変換材料およびそれを用いた素子並びに熱電変換材料の製造方法に関し、特に、室温から300℃付近までの熱源に適した酸化物熱電変換材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、化石燃料の代替エネルギー問題、あるいは環境保全問題が世界的規模で注目されている。その中で、二酸化炭素や窒素酸化物などの有害ガスを全く排出せず、分散型の廃熱を利用した熱電エネルギー変換技術、また、フロンなどの有害な冷却媒体を使用しない熱電冷却技術の重要性はますます高まっている。

【0003】熱電変換のエネルギー変換効率は、性能指数 (ZT) で表わされ、この性能指数は下記式 (1) から求められる。

$$【0004】 ZT = S^2 / \rho \kappa \quad (1)$$

ここで、Sはゼーベック係数、 ρ は電気抵抗率、 κ は熱伝導率である。

【0005】この式 (1) から求められる性能指数 (ZT) が大きくなるほど変換効率はよくなる。したがって、一般的にはゼーベック係数 (S) の絶対値が大きく、電気抵抗率 (ρ) 及び熱伝導率 (κ) の小さな材料が、熱電変換材料開発の目標になっている。

【0006】また、一般的に性能指数 (ZT) は、物質に固有の温度依存性を持ち、実用化できる温度領域は物質により異なる。

【0007】従来、熱電変換材料は、非酸化物半導体としては、ビスマス-テルル系熱電変換材料が室温から400℃程度まで、鉛-テルル系材料が700℃程度まで、シリコン-ゲルマニウム系材料が1000℃程度で良好な性能を示す材料として知られている。このうち、ビスマス-テルル系材料は熱電冷却用として、鉛-テルル系材料およびシリコン-ゲルマニウム系材料は熱電発電用として用いられている。

【0008】また、従来、酸化物熱電変換材料としては、(Zn_{0.98}Al_{0.02})O (M.Ohtaki, T.Tsubota, K.Eguchi and H.Arai, J. Appl. Phys. 79 (1996) 1816)、AB₂O₄ (A、Bは金属元素であって、BサイトにInを含む)型構造 (特開平7-231122号公報) などが、主に700℃程度の高温熱源の利用を想定した熱電発電用素子として提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】今後の熱電変換技術の

動向を察すると、700℃以上の高温熱源を利用した熱電発電はもちろんであるが、自動車や工場、家庭における300℃程度の比較的低温かつ分散型の熱源を利用した熱電変換技術の需要がますます増加するものと予想されている。したがって、毒性がなく、比較的安価で、300℃付近で良好な性能を示す熱電変換材料が強く望まれている。

【0010】室温から300℃付近で良好な性能を示すビスマス—テルル系の熱電材料は、構成する材料元素が比較的高価である上、n型素子の場合、毒性の強いセレンを添加する必要があり、環境への影響や一般家庭への普及を考えた場合問題がある。

【0011】一方、酸化物を使用した熱電材料は上述のような問題は特に生じないが、もともと絶縁体に近い半導体にキャリアを添加しているため、電気抵抗が半導体的温度依存性を示し、主に700℃を超える高温には適するものの、室温付近で用いるには電気抵抗が高すぎて性能は極めて低いという問題があった。そこで、室温付近でも良好な熱電特性を示す酸化物熱電材料の開発が強く望まれている。

【0012】そこで本発明の目的は、このような課題を解決するために、毒性がなく、従来材料よりも室温付近で小さな電気抵抗率を持ち、かつ良好な熱電特性を示す酸化物熱電材料およびそれを用いた素子を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】第1の発明は、 YbFe_2O_4 類縁型層状構造を有し、一般式 $\text{ABO}_y(\text{CO})_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$)で表わされ、この一般式において、Aサイトが、IIIB族元素、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、BサイトがIIIB族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、Cサイトが、亜鉛(Zn)、3d、4d、5d遷移金属元素、IIA族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、還元性雰囲気下で熱処理されて酸素欠陥が導入されたことを特徴とする熱電変換材料に関する。

【0014】第2の発明は、 YbFe_2O_4 類縁型層状構造を有し、一般式 $\text{ABO}_y(\text{CO})_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$)で表わされ、この一般式において、Aサイトが、IIIB族元素、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、BサイトがIIIB族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、Cサイトが、亜鉛(Zn)、3d、4d、5d遷移金属元素、IIA族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、さらに前記AサイトとBサイトの少なくとも一方に、IVB族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする熱電変換材料に関する。

【0015】第3の発明は、前記熱電変換材料が還元性雰囲気下で熱処理されて酸素欠陥が導入されていることを特徴とする第2の発明の熱電変換材料に関する。

【0016】第4の発明は、第1、第2又第3の発明の熱電変換材料を用いたことを特徴とする熱電発電素子に関する。

【0017】第5の発明は、第1、第2又第3の発明の熱電変換材料を用いたことを特徴とする熱電冷却用素子に関する。

【0018】第6の発明は、 YbFe_2O_4 類縁型層状構造を有し、一般式 $\text{ABO}_y(\text{CO})_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$)で表わされ、この一般式において、Aサイトが、IIIB族元素、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、BサイトがIIIB族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、Cサイトが、亜鉛(Zn)、3d、4d、5d遷移金属元素、IIA族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなる酸化物材料を形成した後、還元性雰囲気下で熱処理して酸素欠陥を導入することを特徴とする熱電変換材料の製造方法に関する。

【0019】第7の発明は、 YbFe_2O_4 類縁型層状構造を有し、一般式 $\text{ABO}_y(\text{CO})_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$)で表わされ、この一般式において、Aサイトが、IIIB族元素、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、BサイトがIIIB族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、Cサイトが、亜鉛(Zn)、3d、4d、5d遷移金属元素、IIA族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素からなり、さらに前記AサイトとBサイトの少なくとも一方に、IVB族元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する酸化物材料を形成した後、還元性雰囲気下で熱処理して酸素欠陥を導入することを特徴とする熱電変換材料の製造方法に関する。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態を説明する。

【0021】本発明者らは、 YbFe_2O_4 類縁型層状構造を有し、一般式 $\text{InGaO}_y(\text{ZnO})_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$)で表わされる一連の化合物は、特定元素の置換または還元性雰囲気下の熱処理を行なうことによって最適なキャリアの導入を行なうことが可能であり、そしてキャリア導入された上記酸化物熱電変換材料は、室温付近であっても、電気抵抗率が $1\text{m}\Omega\text{cm}$ 程度あるいはそれ以下で、かつゼーベック係数の絶対値が $100\mu\text{V}/\text{K}$ 程度あるいはそれ以上であり、室温から300℃付近で良好に使用可能であることを見出した。そして、さらにAサイトのIn及びBサイトのGaをそれぞれ後述の元素で一部又は全てを置換した構造であって

も同様な性能を有することを見出した。

【0022】本発明の熱電変換材料が有する YbFe_2O_4 類縁型層状構造は、比較的電気伝導性の高い層と比較的絶縁性が高い層が交互に積層した構造を有しており、このような層状構造は電気伝導性の高い層にキャリアを高濃度に導入して電気抵抗率を低下させる一方で、ゼーベック係数はその絶対値が、低次元伝導性のため比較的大きな値を維持することができる。本発明の特徴は、このような YbFe_2O_4 類縁型層状構造の特性を利用した点にある。

【0023】 YbFe_2O_4 類縁型層状構造を有し、一般式 $\text{ABO}_y(\text{CO})_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$) で表わされる本発明の熱電変換材料は、 A_2O_3 からなる層と、 $\text{B}_2\text{C}_2\text{O}_5$ からなる層が交互に積層した構造を持ち、 m が増加すると CO からなる層が加わっていく構造を持っている。

【0024】例えば、 $\text{InGaO}_y(\text{ZnO})_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$) の場合、 In_2O_3 層は、酸素欠損の形成や、 In と価数の異なる元素で In の一部を置換することによりキャリアの導入が可能で、導入されたキャリアの移動度も大きく、電気抵抗を低下させることが容易である。また、 $\text{Ga}_2\text{C}_2\text{O}_5$ 層は、元素添加によるキャリアを In_2O_3 層に導入する役割、また電気伝導層を低次元化し、ゼーベック係数の絶対値を大きくする役割を持っている。

【0025】本発明の熱電変換材料の構成元素は、Aサイト、Bサイト及びCサイトがそれぞれインジウム、ガリウム及び亜鉛に限定されることはなく、Aサイトのインジウムは、価数が3価である元素でその一部または全てを置き換えることができる。具体的には、インジウム(In)と同族のIIIB族元素(ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、タリウム(Tl))、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素である。

【0026】Bサイトのガリウム(Ga)についても同族のIIIB族元素(ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、タリウム(Tl))の中から選ばれる少なくとも1種の元素で一部または全てを置換することが可能である。

【0027】Cサイトの亜鉛(Zn)については、2価の価数をとる3d、4d、5d遷移金属(鉄(Fe)、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)等)や、IIA族元素(マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)等)によって一部または全てを置換することが可能である。

【0028】これらの元素置換によって、性能指数が最大値をとる温度をコントロールすることが可能であり、実際の熱電変換を用いたシステムを作る上で、発生する

温度差、また動作温度に合わせて材料を選択することが可能になる。

【0029】以上に説明した基本構造を有する酸化物に、キャリアを高濃度に導入した酸化物材料が本発明の熱電変換材料となる。

【0030】本発明の熱電変換材料の製造には、公知の YbFe_2O_4 類縁型層状構造形成条件に従って、原料粉末を混合した後に焼成する一般的なセラミックスの合成法が適用できる。また、高温液化状態からの析出や、帯溶融法、化学輸送法などを用いた単結晶として合成することもできる。さらに、スパッタ法、レーザー蒸着法、真空蒸着法を用いて膜状とすることも可能である。

【0031】キャリアの導入方法としては、水素ガス、窒素ガス、アルゴンガスなどの還元性雰囲気中で熱処理を行なうことにより酸素欠損を導入する方法(以下「酸素欠陥導入法」という)、又は前記基本構造を構成する元素とは価数の異なる元素で特定の構成元素の一部あるいは全てを置換することによってキャリアを導入する方法(以下「元素置換法」という)、あるいはこれらの両方を行なう方法がある。

【0032】酸素欠陥導入法における還元性雰囲気は、アルゴンガスによって作り出す方が好ましい。安全性が比較的高く、還元速度も適度であり、プロセスが簡単になるためである。また、熱処理温度は、 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ が好ましい。温度が低すぎると十分に脱酸素が行われにくくなり、温度が高すぎると分解反応が起こり、金属元素が析出しやすくなる。

【0033】元素置換法においては、Aサイトを構成する元素を、4価の価数をとるIVB族元素(ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)等)の中から選ばれる少なくとも1種の元素で一部を置換することによりキャリアの導入が可能になる。また、Bサイトに対しても同様に4価の価数をとるIVB族元素(ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)等)の中から選ばれる少なくとも1種の元素で一部を置換することによりキャリアの導入が可能になる。また、AサイトとBサイトの両方の元素の一部をそれぞれIVB族元素で置換してもよい。

【0034】このような元素置換法によりキャリアを導入して伝導性を付与した後、還元性雰囲気中で熱処理を行なう酸素欠陥導入法により更にキャリアを導入して電気抵抗率を低下させ、最適化を行なうこともできる。

【0035】以上のようにして合成された熱電変換材料を用いて、公知の方法によって、公知の素子構造を有する熱電発電用素子や熱電冷却用素子を作製することができる。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0037】酸化インジウム(In_2O_3)、酸化ガリウ

ム (Ga_2O_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スカンジウム (Sc_2O_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化ネオジウム (Nd_2O_3)、酸化ガドリニウム (Gd_2O_3)、酸化テルビウム (Tb_4O_7)、酸化ディスプロシウム (Dy_2O_3)、酸化エルビウム (Er_2O_3)、酸化ツリウム (Tm_2O_3)、酸化イッテルビウム (Yb_2O_3)、酸化珪素 (SiO_2)、酸化ゲルマニウム (GeO_2)、酸化錫 (SnO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化鉄 (FeO)、酸化マンガン (MnO)、酸化ニッケル (NiO)、酸化コバルト (CoO)、酸化銅 (CuO)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、炭酸バリウム (BaCO_3) の粉末原料を、表1に示す所定モル比に秤量した後十分に混合し、空气中で 1000°C で5時間仮焼きした。その後、直径15mmの円盤状に1GPaでプレス成形し、空气中 1400°C で12時間焼結した。

【0038】この時点で既に十分に導電性が得られているものもあるが、さらにキャリアを導入するために、アルゴン雰囲気中で 800°C で24時間加熱還元処理を行った。

【0039】X線回折による結晶構造解析を行なった結果、試料No. 1～No. 28については、一般式、 $\text{InGaO}_y(\text{ZnO})_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$) において $m=1$ 、試料No. 29～No. 32については $m=2$ 、試料No. 33～No. 36については $m=3$ 、試料No. 37～No. 40については $m=4$ 、試料No. 41～No. 44については $m=10$ 、試料No. 45～No. 48については $m=15$ 、試料N

o. 49～No. 52については $m=19$ に対応する前記の YbFe_2O_4 類縁型層状構造であることが明らかであった。

【0040】熱電材料としての評価は、ゼーベック係数と電気抵抗率の測定によって行なった。ゼーベック係数は、試料の両端に温度差をつけ、その温度差と発生した熱起電力を測定する定常法で測定した。電気抵抗率は、直流4端子法で行なった。また、測定は室温 (28°C) で行なった。熱電特性は、 S^2/ρ で表わされる電力因子で評価した。

【0041】その結果を表1に示した。表中においてAサイトは、一般式 $\text{InGaO}_y(\text{ZnO})_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$) におけるInサイト、Bサイトはガリウムサイト、Cサイトは亜鉛サイトを表わしている。なお、表中のNo. 53は、比較のため加熱還元処理を行なわない試料について同様の測定を行なったものである。

【0042】表1から明らかなように、本発明の一般式 $\text{InGaO}_y(\text{ZnO})_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$) で表わされる YbFe_2O_4 類縁型層状構造の物質に対し、適当な加熱還元処理または元素置換を行うことによりキャリアを導入すると、電気抵抗率が著しく低下し $1\text{m}\Omega\text{cm}$ 程度あるいはそれ以下になり、かつゼーベック係数の絶対値が $100\mu\text{V}/\text{K}$ 程度あるいはそれ以上と大きな値を維持している。電力因子も大きな値を示している。

【0043】

【表1】

No.	m	Aサイト主成分		Aサイト置換元素		Bサイト主成分		Bサイト置換元素		Cサイト主成分		Cサイト置換元素		S	ρ	S×B/ρ
		元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比	(μV/K)	(mΩcm)	(μW/KKcm)
1	1	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-105	0.5	22.05
2	1	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.9	Fe	0.1	-121	0.85	17.27
3	1	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.8	Mn	0.1	-122	0.96	16.34
4	1	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.7	Ni	0.1	-119	0.98	16.09
5	1	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.6	Co	0.1	-129	0.92	16.09
6	1	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.5	Qu	0.1	-127	0.9	17.97
7	1	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.4	Mg	0.1	-134	1.01	17.78
8	1	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.3	Ca	0.1	-133	1.03	17.17
9	1	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.2	Br	0.1	-128	1.01	18.22
10	1	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.1	Ge	0.1	-126	0.98	16.94
11	1	In	1	-	-	Ge	0.9	Al	0.1	Zn	1	-	-	-105	0.55	19.29
12	1	In	1	-	-	Ge	0.9	In	0.1	Zn	1	-	-	-102	0.53	19.03
13	1	In	1	-	-	Ge	0.9	Si	0.1	Zn	1	-	-	-110	0.76	15.92
14	1	In	1	-	-	Ge	0.9	Ge	0.1	Zn	1	-	-	-88	0.53	16.12
15	1	In	1	-	-	Ge	0.9	Sn	0.1	Zn	1	-	-	-94	0.48	19.41
16	1	In	0.9	Sc	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-140	1.2	16.33
17	1	In	0.9	Y	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-135	1.15	16.86
18	2	In	0.9	Co	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-137	1	18.77
19	1	In	0.9	Nd	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-145	1.3	16.17
20	1	In	0.9	Gd	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-143	1.29	15.98
21	1	In	0.9	Tb	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-128	1.05	15.60
22	1	In	0.9	Dy	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-134	1	17.96
23	1	In	0.9	Er	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-140	1.12	17.50
24	1	In	0.9	Tm	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-132	1.03	16.92
25	1	In	0.9	Yb	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-120	0.9	16.00
26	1	In	0.9	Si	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-106	0.8	16.73
27	1	In	0.9	Ge	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-88	0.45	21.34
28	1	In	0.9	Sn	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-90	0.4	20.25
29	2	In	0.9	Sn	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-110	0.51	23.73
30	2	In	0.9	Sn	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-82	0.41	20.64
31	2	In	1	-	-	Ge	0.9	Ge	0.1	Zn	1	-	-	-94	0.43	20.55
32	2	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.9	Fe	0.1	-105	0.51	21.62
33	3	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-111	0.5	24.64
34	3	In	0.9	Sn	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-83	0.42	20.69
35	3	In	1	-	-	Ge	0.9	Ge	0.1	Zn	1	-	-	-95	0.44	20.51
36	3	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.9	Fe	0.1	-108	0.51	22.03
37	4	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-111	0.51	24.16
38	4	In	0.9	Sn	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-98	0.45	20.49
39	4	In	1	-	-	Ge	0.9	Ge	0.1	Zn	1	-	-	-97	0.43	21.88
40	4	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.9	Fe	0.1	-107	0.52	21.80
41	10	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-110	0.54	22.41
42	10	In	0.9	Sn	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-94	0.47	19.80
43	10	In	1	-	-	Ge	0.9	Ge	0.1	Zn	1	-	-	-98	0.48	19.20
44	10	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.9	Fe	0.1	-105	0.51	21.62
45	15	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-120	0.67	21.49
46	15	In	0.9	Sn	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-110	0.54	19.91
47	15	In	1	-	-	Ge	0.9	Ge	0.1	Zn	1	-	-	-105	0.6	19.98
48	15	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.9	Fe	0.1	-113	0.67	19.06
49	19	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-124	0.75	20.60
50	19	In	0.9	Sn	0.1	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-119	0.79	17.93
51	19	In	1	-	-	Ge	0.9	Ge	0.1	Zn	1	-	-	-117	0.79	17.65
52	19	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	0.9	Fe	0.1	-125	0.853	19.61
53	1	In	1	-	-	Ge	1	-	-	Zn	1	-	-	-298	1.46	0.61

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、一般式 ABO_y (C
 $O)_m$ ($2 < y < 3$ 、 $1 \leq m \leq 19$) で表わされる Yb
 Fe_2O_4 類似型層状構造を有する物質に対し、適当な加
 熱還元処理または元素置換を行ってキャリアを導入する

ことにより、比較的安価で製造プロセスも容易であり、
 材料の毒性も低く、室温付近で用いても従来材料より電
 気抵抗が低く且つ熱電変換特性にも優れる熱電変換材料
 が得られる。